

PCT/JP 03/07154

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 6 4 1 9 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 6 4 1 9 4]

REC'D 25 JUL 2003

WIPO PCT

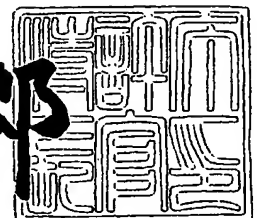
出 願 人 ダウ コーニング アジア株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 J94850A1

【提出日】 平成14年 6月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 83/04

【発明の名称】 ポリシロキサンフィルムおよびその製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県小田原市国府津2丁目5番1-3号

 【氏名】 須藤 通孝

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都渋谷区鉢山町10-15

 【氏名】 デミトリス エリアス カッツォウリス

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢2-6-22

 【氏名】 櫛引 信男

【特許出願人】

 【識別番号】 000109185

 【氏名又は名称】 ダウコーニングアジア株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108578

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109699

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリシロキサンフィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均単位式 (1) : $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$

(式中、 R^1 は独立に炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 a は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表される、1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン、及び、

ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物を、

白金触媒存在下に反応させて、架橋させたポリシロキサンからなるポリシロキサンフィルム。

【請求項2】 前記平均単位式 (1) で表されるポリシロキサンが、

($XR^2_2SiO_{1/2}$) 単位 (X は炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は独立に X 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、及び、

($R^3SiO_{3/2}$) 単位 (R^3 は X 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である) を必須の構成単位として含む請求項1記載のポリシロキサンフィルム。

【請求項3】 前記平均単位式 (1) で表されるポリシロキサンが、

($XR^4_2SiO_{1/2}$) 単位 (X は炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は独立に X 以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、及び、

($SiO_{4/2}$) 単位を必須の構成単位として含む請求項1記載のポリシロキサンフィルム。

【請求項4】 可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率である請求項1乃至3のいずれかに記載のポリシロキサンフィルム。

【請求項5】 平均単位式 (1) : $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$

(式中、 R^1 は独立に炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 a は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表される、1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族

炭化水素基を有するポリシロキサン、
ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物、及び
白金触媒
を含むフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物。

【請求項6】 平均単位式(1)： $R^1_a Si O_{(4-a)/2}$ (式中、 R^1 は独立に炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 a は $0 < a < 2$ の範囲の正数である)で表される、1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン、ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物、及び、白金触媒を含む架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；

前記未硬化フィルムを架橋して硬化フィルムを得る工程；及び

前記硬化フィルムを前記基板から剥離する工程

を含むことを特徴とするポリシロキサンフィルムの製造方法。

【請求項7】 前記平均単位式(1)で表されるポリシロキサンが、
($X R^2_2 Si O_{1/2}$) 単位 (Xは炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は独立にX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、
及び、

($R^3 Si O_{3/2}$) 単位 (R^3 はX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である) を必須の構成単位として含む請求項6記載のポリシロキサンフィルムの製造方法。

【請求項8】 前記平均単位式(1)で表されるポリシロキサンが、
($X R^4_2 Si O_{1/2}$) 単位 (Xは炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は独立にX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である)、
及び、

($Si O_{4/2}$) 単位を必須の構成単位として含む請求項6記載のポリシロキサンフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は自立性のポリシロキサンフィルムに関するものであり、更には、光学的透明性を有し、かつ、耐熱性に優れたポリシロキサンフィルムに関する。特に、本発明は、透明電極フィルム、TFT電極フィルム等のオプトエレクトロニクス素子、又は、波長フィルター、偏光子等の光学素子、或いは、絶縁性および耐熱性に優れたエレクトロニクス材料として利用されうるポリシロキサンフィルムの提供に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年のディスプレイ分野では、携帯電話のディスプレイにみられるように、軽量で透明性を有する高分子フィルムが多く使用されている。また、高分子フィルムは将来のペーパー型ディスプレイにおいては必須の構成部材の一つとされている。

【0003】

フィルムは高分子材料の最も適した技術分野のひとつであり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の結晶性フィルムのフィルム、及び、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の非晶性高分子のフィルム等が知られている。これらはいずれも熱可塑性高分子であり、分子量および分子量分布を調節することによって容易に種々のフィルムを製造することができる。

【0004】

今日、市販の透明高分子フィルムの多くは熱可塑性高分子からなり、例えば、加熱溶融された熱可塑性高分子をカレンダー処理して、或いは、Tダイを介して押出成型により製造されている。また、粗フィルムの光学的並びに力学的性質を改善するために、1軸又は2軸延伸等の後処理を行う場合もある。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

熱可塑性高分子から製造されたフィルムは、その製造方法に起因して当該フィルム中の高分子鎖の配向が生じ易いことが知られている。例えば、加熱溶融され

た熱可塑性高分子をカレンダー処理する場合はカレンダーロールの作用によって、また、Tダイを介して押出成型する場合は押出機からの押出力によって高分子鎖が配向する。さらに、粗フィルムに対して延伸処理を行う場合は、延伸方向に沿って高分子鎖が配向することは避けられない。

【0006】

このような配向現象は、透明フィルムの場合に特に問題となる。なぜならば、透明フィルム中の高分子鎖が配向した場合、該フィルムを光が透過する際に複屈折が生じるからである。したがって、熱可塑性高分子からなる透明フィルムは光学材料としては実用上問題視されている。

【0007】

熱可塑性高分子の配向の原因は、加熱溶融された状態で印加される応力であるが、加熱溶融状態での成型加工では何らかの応力の印加は避けられない。したがって、フィルム中の配向を抑制するためには、応力を付加しない成型加工、例えば、注型成型を行うことが考えられる。

【0008】

しかし、熱可塑性高分子の注型フィルム成型は多くの問題がある。例えば、熱可塑性高分子の未反応モノマー、注型成型用溶液の溶媒、並びに、耐熱性等を付与するために添加される各種の添加剤がフィルムから揮散してフィルムの周囲を汚染するおそれがある。なお、未反応モノマーの揮散を防止するために、合成された熱可塑性ポリマーを精製後に、注型成型用溶液を得ることも可能であるが、その場合であっても、注型成型用溶液の溶媒の揮散は回避できないし、精製工程に要する時間及びコストの面で不利である。

【0009】

しかも、注型成型で熱可塑性高分子フィルムが得られたとしても、熱可塑性高分子からなるフィルムは一般に耐熱性に乏しく、高温下で機械的物性が低下するので熱を発生する電子製品中での使用に困難がある場合がある。なお、ポリスルフォン等のように高耐熱性の熱可塑性非結晶ポリマーも知られているが、例えばポリスルフォンは400nm近傍までの光の吸収帯が存在し、光透過率の点で光学材料としては難点がある。

【0010】

そこで、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂等の架橋高分子を用いてフィルムを形成することが考えられる。架橋性高分子の場合、液状のモノマー又は低分子量のプレポリマーを架橋させて所定の形状に高分子化するので当該形状の付与のために応力の印加が不要である。したがって、高分子鎖の配向は生じない。しかも、熱硬化性樹脂のような架橋性高分子からなるフィルムの場合、残留モノマー等の低分子化合物が含まれていても、それらは3次元架橋した高分子ネットワーク中に捕捉され、フィルムからの拡散が抑制されるために、上記の熱可塑性樹脂の注型成型でみられるような問題は存在しない。

【0011】

しかし、熱硬化性樹脂等の架橋性高分子からなるフィルムは所定の基板上に保持された形態で提供されていることが多く、基板上に保持されていない自立性のフィルムを得ることは困難であった。

【0012】

特に、ポリシロキサンでは、熱安定性、UV吸収剤、酸化防止剤等を添加しなくとも耐熱性、紫外線安定性、耐酸化安定性等に優れた透明フィルムを製造可能であるが、それらは基板上に保持されているものであって、実用的に十分な物性を備えた、自立性のポリシロキサンフィルムは未だ市場にはみられない。

【0013】

本発明の目的は、高耐熱性で、可視光領域に優れた透明性を有し、複屈折の少ない、実用的な物性を備えた、自立性の優れたポリシロキサンフィルムを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、平均単位式 (1) : $R^1_a Si O_{(4-a)/2}$

(式中、 R^1 は独立に炭素数1～10の一価の炭化水素基であり、 a は $0 < a < 2$ の範囲の正数である) で表される、1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有するポリシロキサン (以下、「前記平均単位式 (1) のポリシロキサン」という)、及び、ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少な

くとも2個有する有機ケイ素化合物（以下、「前記有機ケイ素化合物」という）を、白金触媒存在下に反応させて、架橋させたポリシロキサンからなるポリシロキサンフィルムによって達成される。

【0015】

本発明のポリシロキサンフィルムは、前記平均単位式（1）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び、白金触媒を含むフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；前記未硬化フィルムを架橋して硬化フィルムを得る工程；及び前記硬化フィルムを前記基板から剥離する工程を経て製造することができる。

【0016】

前記平均単位式（1）のポリシロキサンは、 $(X R^2_2 S i O_{1/2})$ 単位（Xは炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は独立にX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である）、及び、 $(R^3 S i O_{3/2})$ 単位（ R^3 はX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である）を必須の構成単位として含んでよく、また、 $(X R^4_2 S i O_{1/2})$ 単位（Xは炭素数2～10の一価の不飽和脂肪族炭化水素基であり、 R^4 は独立にX以外の炭素数1～10の一価の炭化水素基である）、及び、 $(S i O_{4/2})$ 単位を必須の構成単位として含んでもよい。

【0017】

本発明のポリシロキサンフィルムは、高耐熱性、且つ、自立性であり、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を具備するものである。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のポリシロキサンフィルムの製造に使用される架橋性ポリシロキサン組成物は、前記平均単位式（1）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び、白金触媒を必須に含むものである。

【0019】

本発明で使用する前記平均単位式(1)のポリシロキサンは、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1又は2の、一価の飽和炭化水素基、或いは、炭素数2～10、好ましくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～6の一価の不飽和炭化水素基(前記平均単位式(1)では両者共「R¹」で表される)を含む。炭素数2～10の不飽和炭化水素基は炭素数2～10の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基に分けられるが、本発明の前記平均単位式(1)のポリシロキサンは、少なくとも2つの不飽和脂肪族炭化水素基を含んでいる。

【0020】

炭素数1～10の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンタニル基、ヘキサニル基、ヘプタニル基、オクタニル基、ノナニル基、デカニル基等のアルキル基が挙げられる。ポリシロキサンの耐熱性等の観点からは、メチル基が好ましい。

【0021】

炭素数2～10の不飽和脂肪族炭化水素基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等のアルケニル基が挙げられる。ポリシロキサンの架橋反応性等の観点からは、ビニル基が好ましい。

【0022】

炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。ポリシロキサンの耐熱性等の観点からは、フェニル基が好ましい。

【0023】

本発明において使用される前記平均単位式(1)のポリシロキサンは、3官能性単位と1官能性単位からなるポリシロキサン、または、4官能性単位と1官能性単位からなるポリシロキサンを包含する。また、前記平均単位式(1)のポリシロキサンは特に2官能性単位の使用を排除するものではなく、その目的・用途

に応じて2官能性単位を適宜使用してもよい。ただし、一般に、2官能性単位をポリシロキサン中に導入すると得られるフィルムの柔軟性は増大するが、その熱変形温度が低下して形状変化の要因ともなるので、2官能性単位の含有割合は、本発明の効果を低下させない範囲に限定される。

【0024】

前記平均単位式(1)のポリシロキサンは $(XR^2_2SiO_{1/2})$ 単位(X及び R^2 は上記と同様である)、及び、 $(R^3SiO_{3/2})$ 単位(R^3 は上記と同様である)を必須の構成単位とするものと、また $(XR^2_2SiO_{1/2})$ 単位(X及び R^2 は上記と同様である)及び $(SiO_{4/2})$ 単位を必須の構成単位とするものがあり、それぞれの構成単位のマール比及び分子量は、広い範囲のものが使用可能であるが、本発明により得られたポリシロキサンフィルムが可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を有し、かつフィルムの引っ張り強度が10メガパスカル以上有するならば、自由に選択しうる。

【0025】

本発明のポリシロキサンフィルムでは、架橋点間の距離が長くなればフィルムとしての柔軟性が増し、架橋点間の距離が短くなればフィルムの脆さが増大することが定性的に理解される。架橋点間距離を短くするには、例えば、前記平均単位式(1)のポリシロキサンとして低分子量のものを選択し、且つ、前記有機ケイ素化合物として、ケイ素原子に直接結合した水素原子の個数ができるだけ多いものを選ぶことが好ましい。他方、架橋点間距離を長くするには、前記平均単位式(1)のポリシロキサンとして高分子量のものを選択し、且つ、前記有機ケイ素化合物として、ケイ素原子に直接結合した水素原子の個数ができるだけ少ないものを選ぶことが好ましい。このように、前記平均単位式(1)のポリシロキサンの分子量及び前記有機ケイ素化合物の水素原子個数を適切に選択することにより、本発明のポリシロキサンフィルムの機械的物性を制御することができる。

【0026】

本発明で使用される前記有機ケイ素化合物は、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子を2個以上有するものであれば特に限定されるものではないが、

好ましくは、有機溶媒の存在下または非存在下にて、前記平均単位式(1)のポリシロキサンと相溶性を有するものが使用される。前記有機ケイ素化合物としては、当該技術分野で使用される通常的手段によって合成されたものでもよい、また、市販されているものでもよい。

【0027】

前記有機ケイ素化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

- (1) メチルシラン、ジメチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、フェニルトリス(ジメチルシロキシ)シラン等のシラン系有機ケイ素化合物
- (2) 1, 2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン等の芳香族系有機ケイ素化合物
- (3) $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_m-(\text{MeHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ (式中、 m は0又は1以上の整数、 n は2以上の整数)等の両末端トリメチル封止鎖状メチルハイドロジェンポリシロキサン
- (4) $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_p-(\text{MeHSiO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ (式中、 p 及び q は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数)、例えば、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、等の両末端水素鎖状メチルハイドロジェンポリシロキサン
- (5) $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_m-(\text{MeHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_m-(\text{PhHSiO})_n-\text{SiMe}_3$ (式中、 m は0又は1以上の整数、 n は2以上の整数)等の両末端トリメチル封止鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン
- (6) $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_p-(\text{MeSiHO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{PhMeSiO})_p-(\text{PhSiHO})_q-\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{Me}_2\text{HSiO})_p-\text{SiMe}_2\text{H}$ (式中、 p 及び q は、それぞれ独立して、0又は1以上の整数)等の両末端水素鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン
- (7) $(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeHSiO})_n$ 、 $(\text{PhMeSiO})_m(\text{PhHSiO})_n$ 、 $(\text{PhMeSiO})_m(\text{MeHSiO})_n$ (式中、 m は0又は1以上の整数、 n は2以上の整数)、例えば、フェニルヒドロシクロシロキサン(3又は4量体)、等の環状ポリシロキサン

(8) ビス [(p-ジメチルシリル)フェニル] エーテル等のエーテル型有機ケイ素化合物

(9) $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{1.5}\text{O}_{0.75}$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2\text{O}_{0.5}$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{2.5}\text{O}_{0.25}$ 、 $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_{1.7}(\text{OMe})_{0.06}\text{O}_{0.62}$ 、 $\{(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\}_2$ 、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 等の有機ケイ素化合物

(1.0) $\text{R}^5_b\text{R}^6_c\text{SiO}(4-b-c)/2$ 単位 (式中、 R^5 はMe又はPh、 R^6 はH、 b は0～2の範囲の整数、 c は1～3の範囲の整数、 $b+c$ は3以下の整数) を含むシリコーン樹脂系化合物 (但し、1分子中に少なくとも2のHを含む)

等 (上記各式中、Meはメチル基を表し、Phはフェニル基を表わす) が挙げられる。

。

【0028】

前記平均単位式 (1) のポリシロキサン中の脂肪族不飽和結合、特にビニル基、は短波長光を吸収し、また、空気中の酸素と反応するので、本発明のフィルム中には未反応の前記平均単位式 (1) のポリシロキサンは残存しないことが好ましい。

【0029】

理論上は、前記平均単位式 (1) のポリシロキサン中の脂肪族不飽和結合数と前記有機ケイ素化合物の水素原子数の比が1:1であれば前記平均単位式 (1) のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物の両者は完全に反応するはずであるが、実際には一部が反応せず残存する場合がある。

そこで、脂肪族不飽和結合数よりも水素原子数を多くすることにより、架橋反応後に残存する脂肪族不飽和結合の数を可能な限り低減することができる。したがって、これにより得られるフィルムの紫外線や酸素による劣化を抑制し、光透過率の向上を図ることができる。しかし、前記平均単位式 (1) のポリシロキサンに対して有機ケイ素化合物の量をあまりに過剰に使用すると反応効率等の面で問題がある。本発明のフィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物においては、通常、前記平均単位式 (1) のポリシロキサンが有する脂肪族不飽和炭化水素基の個数に対し、前記有機ケイ素化合物が有するケイ素原子に直接結合した水素原子の個数が等量または過剰となるように、前記平均単位式 (1) のポリシロキサ

ンと前記有機ケイ素化合物を配合する。但し、未反応で残存するケイ素原子に直接結合した水素原子が水分と反応して、シラノール基を生成することがあるので、フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物の用途によっては、前記有機ケイ素化合物の量をシラノール基生成を招かない程度にする必要がある。前記平均単位式(1)のポリシロキサン中の脂肪族不飽和基に対する前記有機ケイ素化合物中の水素原子のモル比が1:1以上、好ましくは1.1~1.5、の条件を満足する場合には、前記平均単位式(1)のポリシロキサン100質量部に対し前記有機ケイ素化合物を10~120質量部と変化させることができる。

【0030】

光学材料としての用途のためには、本発明のポリシロキサンフィルムは特に可視光領域で透明であることが好ましい。本発明のポリシロキサンフィルムの透明性を高めるためには、前記平均単位式(1)のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物のそれぞれのケイ素原子に結合する基を可能な限り、同一の基とすることが好ましい。例えば、R¹基が主にフェニル基である前記平均単位式(1)のポリシロキサンには、同じくフェニル基がケイ素原子に直接結合した前記有機ケイ素化合物を使用することが推奨される。

【0031】

本発明のフィルム成型用の架橋性ポリシロキサン組成物に配合される白金触媒は、通常のヒドロシリル化反応やシリコーンゴムの架橋に用いられる白金触媒を使用することができる。白金触媒の例としては、塩化白金、クロロ白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-フォスフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が挙げられる。白金触媒の使用量は格別制限されるものではないが、例えば、架橋性ポリシロキサン組成物の全重量に対して白金金属換算で0.000001~3重量%程度、或いは、前記平均単位式(1)のポリシロキサン+前記有機ケイ素化合物の合計量に対して白金金属換算で0.5~100ppm程度が使用されるが、当該組成物中の具体的な成分に依存してその配合量は増減することができる。

【0032】

本発明の架橋性ポリシロキサン組成物は、上記の必須成分以外にフィルムに所

望の物性を付与するための任意の添加剤、例えば、ポリシロキサンに一般に配合されている各種のフィラー、繊維等、を含んでもよい。

【0033】

例えば、フィルムの高い光学的透明性が要求されないときには、一般的な添加粒子であるシリカ（フュームドシリカ、コロイダルシリカを含む）、アルミナ等の無機粒子を添加して、フィルムの強度を向上させることができる。無機粒子の配合量は、目的とする物性にもよるが、フィルム全体の0～10重量%、好ましくは0～5重量%程度とすることができる。

【0034】

なお、無機粒子を配合する場合であっても、当該粒子の粒径を調節することによってフィルムの透明性を保持することができる。粒子添加による不透明化は添加粒子による光散乱に起因するため、粒子を構成する材料の屈折率によっても異なるが、概ね入射光波長の $1/5 \sim 1/6$ 以下の直径、例えば平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、の粒子であれば散乱を抑制してフィルムの透明性を維持することができる。

【0035】

無機粒子が添加された複合ポリシロキサンフィルムの透明性を維持するために、上記した粒径の制御以外にも、例えば、添加した無機粒子が2次凝集を起こさないように当該無機粒子の表面を有機化合物によって処理する等の方法を採用することもできる。

【0036】

本発明のポリシロキサンフィルム製造用の架橋性ポリシロキサン組成物には、フタロシアニン系色素、従来の蛍光体等の染料・顔料等も添加することができる。特に、本発明のポリシロキサンフィルムは可視光領域に特定の吸収帯を有しないので、可視光を吸収して光励起によって所定の機能を発現する添加剤を添加して本発明のポリシロキサンフィルムを機能化することが可能である。

【0037】

次に、本発明のポリシロキサンフィルムの製造方法について説明を行う。

【0038】

本発明のポリシロキサンフィルムは、前記平均単位式(1)のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金触媒を含む架橋性ポリシロキサン組成物をフィルム成型することによって得ることができる。具体的には、フィルム成型においては、前記架橋性ポリシロキサン組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成し、当該未硬化フィルムを架橋・硬化し、硬化フィルムを当該基板から剥離する一連の操作が行われる。

【0039】

前記フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物は、前記平均単位式(1)のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金触媒を任意の溶媒に溶解させて調製することができる。溶媒の使用量は、例えば、フィルム成型用ポリシロキサン組成物100質量部に対して1質量部～300質量部の範囲で使用されるがこの範囲に限定されるものではない。そのような溶媒としては、架橋時の温度が約200℃に達することもありうることから、沸点が200℃以下のものでポリシロキサンを溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、及びtert-ブチルアルコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン及びオクタン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、塩化メチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、THF等のエーテル；プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、及びエチレングリコールn-ブチルエーテル等のグリコールエーテル；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン等の有機溶媒が挙げられる。一般には、比較的高沸点の有機溶媒が作業性から好ましい。そのような高沸点溶媒としては、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、N-メチルピロリドンが挙げられる。

【0040】

比較的分子量の低いポリシロキサンを前記平均単位式(1)のポリシロキサン

として使用する場合は、上記の溶媒を使用する必要はなく、前記平均単位式（1）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物及び白金触媒の混合物を架橋性ポリシロキサン組成物として基板上に直接塗布して未硬化フィルムを形成することができる。この場合、塗布操作性の面から、当該混合物の粘度は $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【0041】

上記したとおり、架橋反応後に残存する脂肪族不飽和結合の数を可能な限り低減して、得られるフィルムの光透過率、耐紫外線特性、耐酸素特性等を向上させるために、前記平均単位式（1）のポリシロキサンのビニル基量に対して有機ケイ素化合物の水素原子量が若干過剰となるように、前記フィルム成型用架橋性ポリシロキサン組成物中の前記平均単位式（1）のポリシロキサンと前記有機ケイ素化合物の配合量を制御することが好ましい。

【0042】

基板としては、剥離性が良く表面が平滑であれば特に限定するものではないが、架橋性ポリシロキサン組成物中の必須成分である前記平均単位式（1）のポリシロキサン、前記有機ケイ素化合物、及び白金触媒、並びに、当該組成物が溶剤乃至添加剤を含む場合は当該溶剤乃至添加剤、に対して安定であり、かつ、未硬化フィルムの架橋反応時の温度環境下に耐性を有するものを使用する必要がある。基板材料としては、ガラス、グラファイト等の無機物質、鉄、ステンレス等の金属材料、或いは、ポリテトラフルオロエチレン等の高耐熱性樹脂、或いは、これらの複合体を使用することができる。

【0043】

未硬化フィルムの架橋（硬化）は、当該フィルムを室温以上の温度で加熱することにより行うことができる。加熱温度については、室温以上であれば格別限定されるものではないが、例えば、 40°C 以上～ 200°C 以下の温度で行われる。加熱時に生じる前記平均式（1）のポリシロキサンへの前記有機ケイ素化合物のヒドロシリレーション型付加反応は、前記白金触媒によって触媒される。加熱態様は必要に応じて適宜調整することが可能である。例えば、短時間の複数の加

熱を繰り返してもよいし、長時間の連続的な単一の加熱を行ってもよい。

【0044】

なお、架橋・硬化時の白金触媒による反応性を調節して作業性を改善するために、反応調節剤として、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)マレエート、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシ-3-オール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ジフェニルホスフィン、ジフェニルホスファイト、トリオクチルホスフィン、ジエチルフェニルホスホナイト、メチルジフェニルホスフィナイト等の硬化遅延剤を架橋性ポリシロキサン組成物中に予め添加していてもよい。

【0045】

架橋操作により基板上で硬化したフィルムは、当該技術分野で周知の剥離手段により、基板から剥離して自立した独立のフィルムとすることができる。剥離手段としては、例えば、ドクターブレード、真空吸引等による機械的な分離手段を好適に使用することができる。本発明のポリシロキサンフィルムの厚みは、用途に応じて適宜変更することが可能であるが、典型的には、5～200 μm である。

【0046】

このようにして製造された本発明のポリシロキサンフィルムは、通常の熱硬化性樹脂の注型成型によって製造されたフィルムとは異なり自立性であり、独立したフィルムとして存在する。また、本発明のポリシロキサンフィルムは、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400 nmにおいて85%以上の光透過率であり、また、500～700 nmの波長範囲で88%以上の光透過率を具備することができる。

【0047】

そして、本発明のポリシロキサンフィルムは、熔融状態で応力を印加して製造されるものではないので、高分子鎖の配向の問題が存在しない。したがって、複屈折は無視できる程度に小さい。

【0048】

本発明のポリシロキサンフィルムは、前記平均単位式 (1) のポリシロキサンが有する不飽和脂肪族炭化水素基と、前記有機ケイ素化合物が有するケイ素原子に直接結合した水素原子との間で生じる付加型架橋反応により高分子化して得られるものである。このような付加型架橋反応では架橋に伴う低分子量の副生物の発生が起きないので、通常の熱硬化性樹脂にみられる縮合型の架橋反応に比べ、架橋によるフィルムの体積の収縮は小さく抑えられる。このため、付加型架橋反応により得られるポリシロキサンフィルムでは、得られたフィルム中の内部応力も小さい。したがって、本発明のポリシロキサンフィルムでは、内部応力に起因する歪の発生が抑止される。このことは、フィルムの光学的均一性の向上および強度の向上にも好ましく寄与する。

【0049】

また、本発明のポリシロキサンフィルムは、300℃まで加熱してもフィルム形状を維持し、且つ、重量変化もみられない。また、加熱後の機械的特性にも優れており、本発明のポリシロキサンフィルムの機械的特性は加熱前後でほとんど変化しない。したがって、本発明のポリシロキサンフィルムはポリカーボネート等の汎用エンジニアリングプラスチック並みの高耐熱性を有しており、耐熱性が求められる技術分野に好適に使用することができる。

【0050】

【発明の効果】

本発明のポリシロキサンフィルムは物理的、機械的特性に優れているために自立性であり、独立したフィルムとして使用することができる。また、本発明のポリシロキサンフィルムは架橋されているので、耐熱性付与用の添加剤を使用しなくとも耐熱性が高い。

【0051】

また、本発明のポリシロキサンフィルムは可視光領域で透明であり、複屈折が少ない。しかも、光透過率には偏光依存性がみられないという優れた特徴を有する。したがって、光学的に透明である特徴が求められる用途に特に有用であり、しかも、偏光した光やコヒーレント光にも対応可能な良好な光学特性を有する。さらに、広い波長範囲での透明性を活かして、波長フィルター等の光学素子とし

て利用することも可能である。

【0052】

本発明のポリシロキサンフィルムは、ポリシロキサン中の不飽和結合が架橋のために消費されているので、紫外線を吸収することがなく、また、酸素に対する安定性が高い。したがって、本発明のポリシロキサンフィルム上に気相中で製膜処理を施すことも可能である。

【0053】

一般に、フィルム上に金属酸化物の薄膜を形成する場合は、酸素を含む雰囲気中でスパッタリング等の高エネルギー処理を行う必要があるが、当該処理中に酸素が励起されて活性化される場合がある。したがって、当該フィルムには活性酸素に対する高い安定性が要求されるが、本発明のポリシロキサンフィルムはこのような製膜条件下でも安定である。したがって、本発明のポリシロキサンフィルムは、オプトエレクトロニクス素子、例えば透明電極基板フィルムとして使用することができる。

【0054】

また、添加物を使用せずとも耐熱性が高く、且つ、耐絶縁破壊強度が高いという架橋ポリシロキサン特有の特徴から、本発明のポリシロキサンフィルムは、高い絶縁特性が求められるエレクトロニクス材料、例えばコンデンサフィルム等にも使用することができる。

【0055】

【実施例】

実施例 1

GPC分子量約1700のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{1.5}]_{0.75}$ 樹脂の75質量%トルエン溶液4gに、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを0.69g添加し、充分に攪拌した。

その後、更に、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンと塩化白金酸との錯化合物を、上記ポリシロキサンと1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの混合物の固形分質量に対して白金金属質量で2ppm添加し、攪拌を継続してキャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを得た。

【0056】

このフィルムは透明であり、厚みは70 μ mであった。フィルムの光透過率を島津分光光度計3100PCで測定したところ、400~700nmでの光透過率は85%以上であった。次に、偏光子を用いてフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、フィルムには複屈折が無いことが確認された。

【0057】

次に、得られたフィルムを幅1cm、長さ10cmに切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離60mm、引張り速度60mm/分で室温でのヤング率、引張り強度を測定した。フィルムのヤング率は1.5ギガパスカル、引張り強度は23メガパスカルであった。

【0058】

実施例2

実施例1で作成したフィルムを200℃で2時間加熱し、室温に冷却後、島津分光光度計3100PCで光透過率を測定したところ、400~700nmでの光透過率は85%以上であった。次に、偏光子を用いてフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、フィルムには複屈折が無いことが確認された。

【0059】

次に、フィルムを幅1cm、長さ10cmに切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離60mm、引張り速度60mm/分で室温でのヤング率、引張り強度を測定した。ヤング率は1.5ギガパスカル、引張り強度は約23メガパスカルであり、熱処理前のフィルムと変化は見られなかった。

【0060】

実施例3

GPC分子量約1700のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{1.5}]_{0.75}$ 樹脂3gに、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを0.69g添加し、充分攪拌した。得られた混合物は室温で液状であった。

その後、更に実施例1で使用したのと同じ白金触媒を、上記樹脂と1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの混合物の質量に対して白金金属質量で2ppm添加し、更に、反応遅延剤として2-メチル-3-ブチン-2-オールを白金金属質量の100倍添加し添加し素早く攪拌した。

このようにして得られた混合物をガラス基板上に流延して室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却した、ガラス基板より剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。厚み120 μm で透明なフィルムがえられた。

【0061】

実施例4

分子量2,700のポリシロキサン $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{0.5}]_{0.12}[\text{MeSiO}_{1.5}]_{0.88}$ 樹脂の90%トルエン溶液4.51gに、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサンを1.11g添加し充分攪拌した。

その後、更に、実施例1で使用したのと同じ白金触媒を上記樹脂と1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサンの混合物の重量に対して白金重量で2ppm添加し、攪拌を継続してキャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。

【0062】

次に、得られたフィルムを幅1cm、長さ10cmに切断し、島津製作所製オートグラフを用いて標線間距離60mm、引張り速度60mm/分で室温でのヤング率、引張り強度を測定した。フィルムのヤング率は1.1ギガパスカル、引張り強度は15メガパスカルであった。

【0063】

実施例 5

(合成例 1)

(SiH含有ポリシロキサン合成) 78 g の 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、95 g のヘキサメチルジシロキサン、48 g のエタノール、59 g の水、33 ml の 35% 濃塩酸を反応容器に入れて -10℃ に冷却し攪拌した。これに 270 g のテトラエトキシシランを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化アンモニウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒をアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率 84%。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、核磁気共鳴分光分析および水素基の定量から、この重合体の平均組成式は $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{SiO}_{4/2})$ で表される。

【0064】

(合成例 2)

(ビニル基含有ポリシロキサン合成) 50 g の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、44 g のヘキサメチルジシロキサン、22 g のエタノール、31 g の水、16 ml の 35% 濃塩酸を反応容器に入れて 40 ~ 50℃ で 30 分攪拌した。これに 125 g のテトラエトキシシランを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化ナトリウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒をアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率 92%。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、核磁気共鳴分光分析および水素基の定量から、この重合体の平均組成式は $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.9}(\text{SiO}_{4/2})$ で表される。

【0065】

合成例 1 の SiH 含有ポリシロキサン 5 g (SiH 基 2.3 mmol) と合成例 2 のビニル基含有ポリシロキサン 4.5 g (SiVi 基 18.6 mmol) を混合し、これに実施例 1 で使用したのと同じ白金触媒をポリシロキサン総重量に対して 5.4 ppm 加え、攪拌を継続して、キャスト溶液を得た。

このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約1時間放置した後、100℃で2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。

その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板より硬化物を剥離してポリシロキサンフィルムを作成した。

このポリシロキサンフィルムについて、日立USP3100分光光度計で、分光透過率を測定したところ、280nmで30%、300nmで88%、400～700nmで92%であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高耐熱性で、可視光領域に優れた透明性を有し、複屈折の少ない、実用的な物性を備えた、自立性の優れたポリシロキサンフィルムを提供すること

【解決手段】 1分子中に少なくとも2個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する所定の化学構造を備えたポリシロキサンと、ケイ素原子に直接結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有する有機ケイ素化合物とを、白金触媒存在下に反応させ、架橋されたポリシロキサンからなるフィルムとする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2002-164194
受付番号 50200815877
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成14年 6月 6日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000109185
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内1丁目1番3号
【氏名又は名称】 ダウ コーニング アジア株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100064908
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ
ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

次頁無

特願 2002-164194

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000109185]

1. 変更年月日
[変更理由]

1993年 9月 8日

名称変更

住所変更

住 所

東京都港区西新橋一丁目15番1号

氏 名

ダウ コーニング アジア株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

1996年11月 6日

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内1丁目1番3号

氏 名

ダウ コーニング アジア株式会社